第30卷 第9期 材料研究学报 Vol. 30 No. 9
2016年9月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH September 2016

HDT自组装膜对银的缓蚀作用*

鲁文晔[1] 陈蝶依[2] 汤 涛[1] 陈步荣[1]

1. 南京工业大学材料科学与工程学院 南京 210009
2. 南京大学匡亚明学院 南京 210023

摘 要 在乙醇溶液中使用十六硫醇(HDT)在银表面制备了自组装膜(SAMs), 用极化曲线、反射率、EPMA、AFM、XPS等方法研究了HDT SAMs对银的缓蚀效果及吸附行为。结果表明, HDT能在银表面形成不影响外观、稳定致密的SAMs, 有效抑制银的腐蚀。在浓度为0.05 mol/dm³的Na_2S溶液中, 当HDT浓度为0.1 mol/dm³时缓蚀效率达到91.7%, HDT是以阴极型为主的混合型缓蚀剂。HDT在银表面的吸附行为为符合Langmuir吸附等温式, 吸附过程包括物理吸附和化学吸附。

关键词 金属材料, 十六烷基硫醇, 自组装膜, 银, 缓蚀

分类号 TG172.4 文章编号 1005-3093(2016)09-0697-06

Corrosion Inhibition of Silver by HDT Self-assembled Monolayers

LU Wenye[1] CHEN Dieyi[2] TANG Tao[1] CHEN Burong[1**]

1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

2. Kuang Yaming School, Nanjing University, Nanjing 210023, China

*Supported by the Priority Academic Program Development of Jiangsu Higher Education Institutions.

Manuscript received December 2, 2015; in revised form March 8, 2016.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: 13912987419, E-mail: chenburong@163.com

ABSTRACT The self-assembled monolayers (SAMs) of hexadecane-thiol (HDT) were prepared on silver surface in ethanol solution. The adsorption behavior of HDT SAMs on silver surface and their corrosion inhibition were investigated by means of polarization curve, reflectance, EPMA, AFM and XPS. The results indicate that the HDT SAMs are dense and stable and do not affect the original appearance of silver, while exhibit also excellent inhibiting effect. In the solution with 0.05 mol/ dm³ Na_2S, the inhibition efficiency is up to 91.7% for the HDT SAMs prepared in the ethanol solution with 0.1 mol/dm³ HDT. The polarization curve shows that HDT acts as a mixed type inhibitor with cathodic inhibition as dominative action. The adsorption of HDT on the silver surface obeys the Langmuir adsorption law and contains both physisorption and chemisorption.

KEY WORDS metallic materials, hexadecane-thiol, self-assembled monolayer, silver, corrosion inhibition

自组装膜(SAMs)是一种有机超薄膜体系, 在金属表面自发生成一层或多层致密的分子膜层[1], 具有排列致密和结构稳定的特点, 且具有一定的疏水性。自组装过程不受金属表面形状的影响, 可防止大气或溶液中水分子、氧分子、其它环境污染气体和电子向金属表面迁移和传输[2, 3]。

金属银具有优雅的色泽和优异的性能, 在日常生活、电子工业、装饰和艺术品等领域已得到广泛的应用[4]。但是, 银的变色问题在工业应用和银质文物的保护方面非常严重[5]。因此, 如何防止和减缓银的腐蚀起了人们的关注。

Laibinis[6]认为硫醇中的-SH会在银的表面形成Ag-S键, 而硫醇分子中的长链烷基基团则排在外侧, 形成一层憎水层, 阻止银与H_2O、H_2S和SO_2等分子的接触, 从而提高银的抗变色性能。杨长江[7]、杜伟[8]等使用不同的分散剂将十八烷基硫醇分散水溶液中, 在银表面制得十八烷基硫醇自组装膜, 用加速变色法和电化学等方法研究了十八硫醇自组装膜对银表面的防变色作用。

本文使用乙醇为溶剂, 在不同条件下在银表面制得HDT SAMs, 研究HDT SAMs对银的缓蚀效果, 以及HDT的吸附行为以及吸附机理。

* 江苏高校优势学科建设工程资助项目。
2015年12月2日收到初稿; 2016年3月8日收到修改稿。
本文联系人: 陈步荣
DOI: 10.11901/1005.3093.2015.601

1 实验方法

实验用主要试剂有: 无水乙醇(分析纯), 硫化钠(分析纯), 十六硫醇(试剂级, 简称HDT), 蒸馏水, 纯度为99.99%的银。

用纯银(纯度99.99%)制备银片和银电极, 银片的尺寸为25 mm×25 mm, 银电极工作面积为1 cm^2, 用环氧树脂密封。将银电极和银片用金相砂纸逐级打磨至2000目, 抛光后蒸馏水超声清洗10 min, 再用无水乙醇超声清洗10 min, 晾干后备用。

将经过预处理的银片和银电极放入不同浓度的十六硫醇乙醇溶液中, 恒温60℃浸泡1 h制得HDT SAMs, 取出用60℃的无水乙醇清洗, 吹干后备用。

使用CHI660B型电化学工作站进行电化学测量。实验在三电极体系中进行, 温度为25℃, 工作电极为组装前后的银电极, 辅助电极和参比电极分别为铂金电极和饱和甘汞电极。极化曲线法的扫描速率为2 mV/s, 扫描电位-1.2～0.4 V, 极化曲线的测量介质为0.05 mol/L Na_2S溶液。

根据张保根[9]等提出的方法进行加速变色实验。使用UV-3600紫外-可见分光光度计测试银片的反射率。在银表面形成HTD SAMs后, 使用岛津EPMA-1720型电子探针进行表面元素分析, 测试参数为: AssV: 15.0(kV), BC: 69.3(nA), Beam Size: 100 (μm), SC: 40.8(nA)。用Bruker Dimension Icon原子力显微镜采集SAMs的微观形貌, 样片由磁控溅射仪在单晶硅表面镀银, 然后立即制备HTD SAMs。ESCALAB 250电子能谱测试元素价态, 激发源为Al K靶, 光电子能为1486.6 eV, 以C(284.6 eV)为基准校正XPS数据。

2 结果和讨论

2.1 时间-电位曲线

图1给出了银电极在0.01 mol/L HDT乙醇溶液中自组装过程的电位-时间曲线。从图1可以看出, 银电极浸入HDT溶液后电位急剧下降。HDT分子在电极表面快速吸附形成了SAMs, 使电位下降, 1000 s后电位下降近0.1 V, 3600 s后稳定在-0.13 V左右。这表明, 此时在银表面HDT分子已形成了稳定的自组装膜。

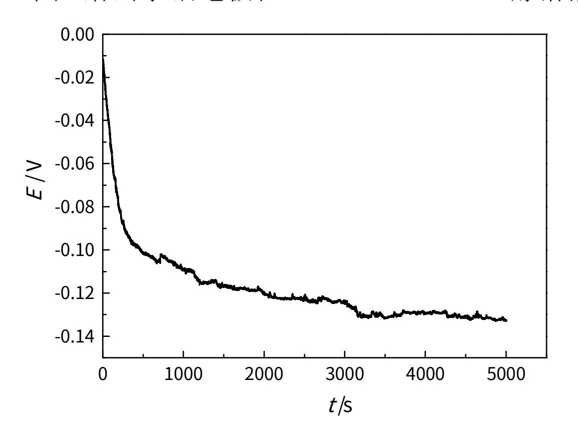


图1 银电极组装HDT SAMs过程的电位-时间曲线

Fig.1 Potential-time curve for silver electrode in assembling HDT SAMs

2.2 极化曲线

为了研究浓度对银表面SAMs性能的影响, 将银电极放入不同浓度、温度为60℃的HDT乙醇溶液中1 h制备SAMs, 并分别进行极化曲线测量。图2给出了不同浓度HDT SAMs覆盖的银电极在0.05 mol/L Na_2S溶液中的极化曲线。表1列出了由图2得出的腐蚀电位E_{corr}、腐蚀电流密度I_{corr}和缓蚀效率η, 其中η按式(2)计算[10], 并以此衡量自组装膜的缓蚀效果。

$$\eta = \frac{I^0_{corr} - I_{corr}}{I^0_{corr}} \times 100\% \qquad (2)$$

其中I^0_{corr}和I_{corr}分别为空白银电极和成膜后的银电极腐蚀电流密度。

从图2和表1可见, HDT SAMs对银的腐蚀反应有明显的抑制作用, HDT SAMs对银的缓蚀效率随HDT的浓度提高而增加。当HDT的浓度达到0.1 mol/L时腐蚀电流密度大幅降低, 缓蚀效率为91.7%, 说明HDT SAMs在0.05 mol/L Na_2S溶液中对银有良好的缓蚀作用。阴极、阳极塔菲尔斜率都有所减小, 说明对阴极过程和阳极过程都有抑制作用, E_{corr}变化在85 mV以内[11], 且E_{corr}略向阴极移动, 表明HDT SAMS是以阴极型为主的混合型缓蚀剂。

2.3 加速变色试验

图3给出了在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成

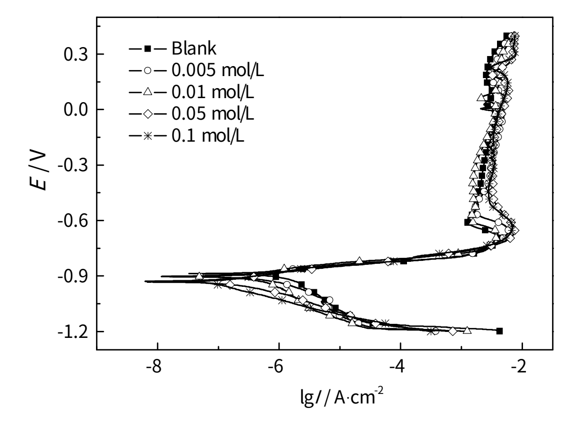


图2 不同浓度HDT SAMs覆盖的银电极在0.05 mol/L Na_2S溶液中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of silver electrodes immersed in 0.05 mol/L Na_2S solution and assembled for different concentration of HDT solution

表1 不同浓度HDT SAMs覆盖的银电极在0.05 mol/L Na_2S溶液中电化学参数

Table 1 Electrochemical parameters of silver electrodes immersed in 0.05 mol/L Na_2S solution with different concentrations of HDT SAMs

C / mol·L^{-1}	E_{corr}/mV	b_a/mV·dec^{-1}	-b_c/mV·dec^{-1}	I_{corr}/μA·cm^{-2}	η / %
Blank	-887	49.84	216.74	1.1701	-
0.005	-903	37.24	210.08	0.4164	64.4
0.01	-901	36.75	209.87	0.2479	78.8
0.05	-923	37.66	206.86	0.1369	88.3
0.1	-928	36.51	180.43	0.0975	91.7

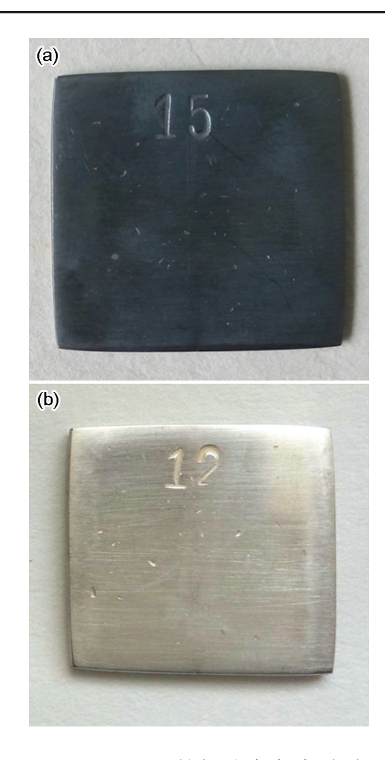


图3 bare和HDT的加速变色实验结果

Fig.3 Results of accelerated tarnish test (a) blank and (b) HDT

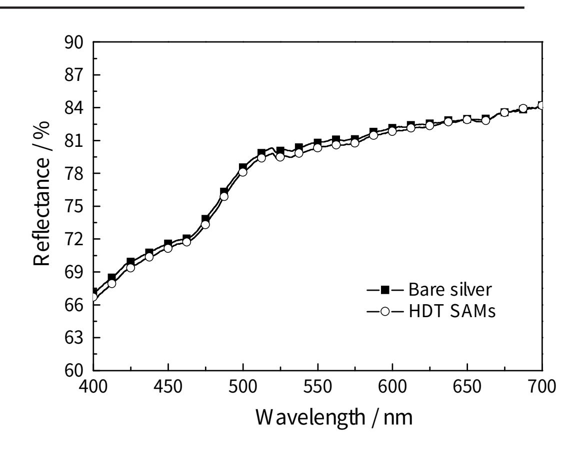


图4 银表面形成SAMs前后的反射率

Fig.4 Reflectance of the bare silver and HDT SAMs covered silver

HDT SAMs前后的加速变色24 h的试验结果。图3a为银片未组装HDT SAMs加速变色试验结果, 图3b为银片组装HDT SAMs后加速变色试验结果。可以看出, 未组装HDT SAMs的银片已经完全变黑而组装HDT SAMs的银片表面只有轻微的泛黄, 说明HDT SAMs对银具有良好的防变色效果。

2.4 反射率

图4给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成SAMs前后的反射率。在可见光(400-700 nm)范围内, 银表面对光的反射率保持一致, 说明在银表面形成SAMs对表面色泽和亮度没有影响。

2.5 EPMA检测

图5给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成HDT SAMs后的EPMA图谱。表2列出了在银表面形成HDT SAMs后EPMA的元素分析。可以看出, 在银试样表面检测出了Ag、C、S元素, 根据银表面S元素的存在可以推测银形成了HDT SAMs。

2.6 AFM和XPS测试结果

图6给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中表面形成HDT SAMs后的AFM的照片。HDT SAMs平均粗糙度(Ra)为12.2 nm, 从图6可以看出$C_{16}SH$分子以孤岛的形式紧密均匀地分布在银的表面。

图7给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成HDT SAMs前后的XPS全谱图。在空白银试样表面仅检测到Ag、C和O元素(图7a), 而在形成了SAMs的银试样表面检测到Ag、C、O和少量的S元素(图7b)。成膜后银表面出现S元素, 说明在银表面形成了HDT自组装膜。

图8给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成HDT SAMs前后的O1s能谱图。从图8可以看出: 与空白银试样相比, 银表面形成HDT SAMs后O元素含量显著降低, 说明银试样表面Ag_2O被HDT中的H-S键还原为Ag, 并有Ag-S生成[12]。

图9给出了银在0.1 mol/L HDT乙醇溶液中形成HDT SAMs后的S2p光电子能谱。S2p的电子峰能谱分裂为两个峰, 分别为162.4 eV的S (2p1/2)峰和161.2 eV的S (2p3/2), 两个峰之间相差的能级为

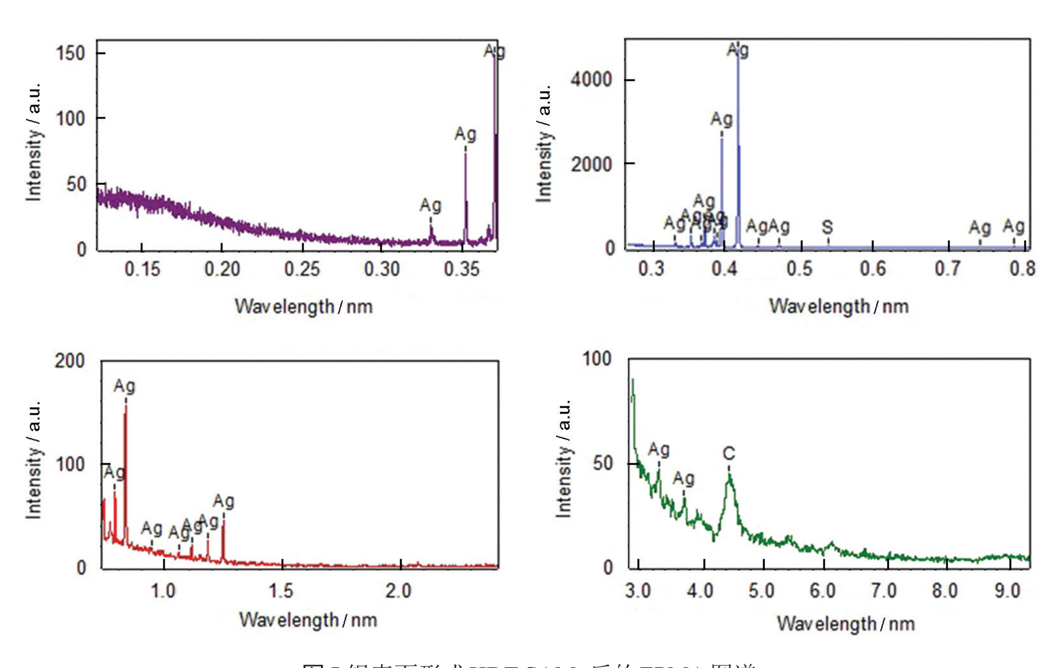


图5 银表面形成HDT SAMs后的EPMA图谱
Fig.5 EPMA specrta of HDT SAMs covered silver

表2 银表面形成HDT SAMs后EPMA元素分析结果
Table 2 Composition of HDT SAMs covered silver

Element	Line	Peak WL/nm	K-ratio	Mass/%
C	Ka	4.45091	0.00594	0.68
S	Ka	0.53741	0.00149	0.12
Ag	La	0.41545	0.99257	99.19

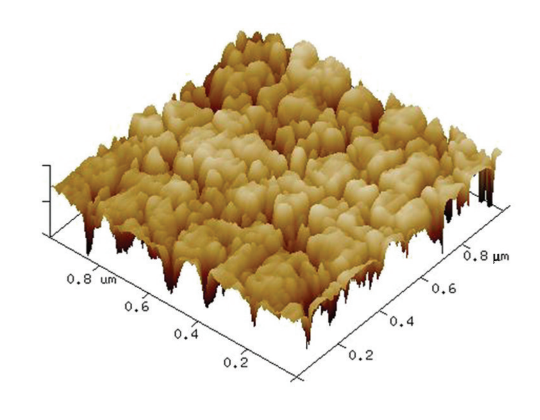


图6 银表面形成HDT SAMs后的AFM图
Fig.6 AFM image of HDT SAMs covered silver with tapping mode

1.18 eV。可以推测, 银表面的S元素以Ag-S-$C_{16}H_{33}$键的形态存在[13], 在168 eV左右未出现氧化态的硫峰说明没有-2价的S存在, 银表面并没有亚硫酸盐。

2.7 吸附行为

为了研究HDT在银表面的吸附行为, 将表1中的 $\eta=\theta$ 分别代入Frumkin、Freundluich、Temkin和Langmuir吸附等温式进行拟合, 并计算吸附自由能, 讨论缓蚀剂吸附机理。结果表明, Langmuir吸附等温式与实验结果吻合最好。根据Langmuir吸附等温式[14]

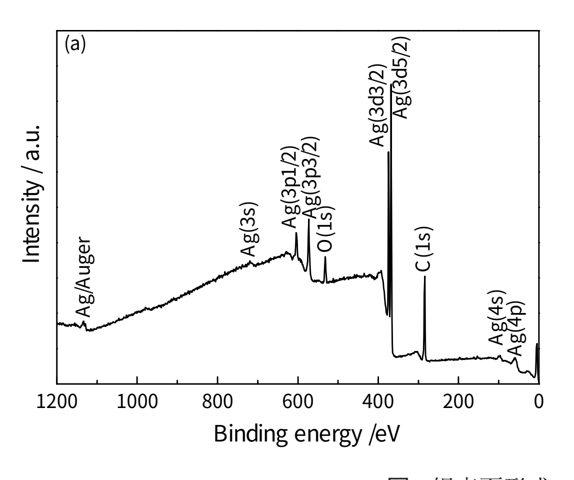
$$\frac{C}{\theta}=\frac{1}{K_{\rm ads}}+C \tag{2}$$

将 $C\theta^{-1}$ 对C作图(图10)。式(2)中C为缓蚀剂浓度(mol/L), K_{ads} 为Langmuir吸附平衡常数, θ 为自组装膜的覆盖度。可以看出, 两者呈很好的线性关系, 相关系数为0.9998, 斜率为1.0701, 说明十六硫醇分子在银表面的吸附符合Langmuir等温式, 每个HDT分子大约占据1.07个吸附点, 是单分子层吸附。同时, 由直线在 $C\theta^{-1}$ 轴的截距可以得到Langmuir吸附平衡常数 K_{ads} 为416.67 L/mol。K_{ads} 与吸附吉布斯能 ΔG_{ads} 的关系[15]为

$$K_{\rm ads}=\frac{1}{17.13}\exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \tag{3}$$

式中17.13为溶剂乙醇的浓度(mol/dm^3); R 为摩尔气体常数(8.314 J mol^{-1} K^{-1}); T 为热力学温度(333.15 K)。

可计算出 ΔG_{ads} 为-24.58 kJ/mol, $\Delta G_{ads}<0$ 说明HDT分子在银表面的吸附是自发进行的。$|\Delta G_{ads}|<$ 20 kJ/mol时缓蚀剂分子是因为静电引力吸附在金属



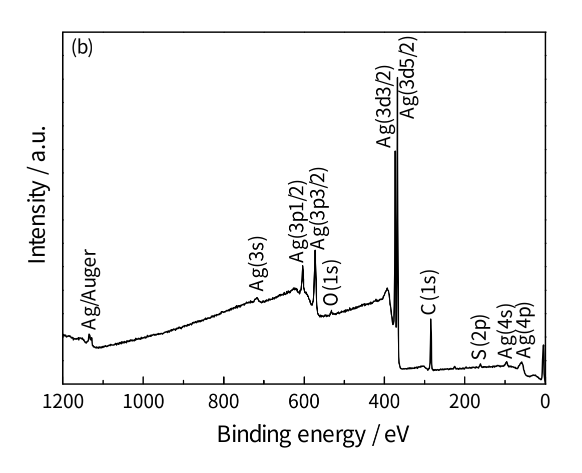


图7 银表面形成HDT SAMs前后的XPS全谱

Fig.7 XPS spectra of bare silver (a) and silver with HDT SAMs (b)

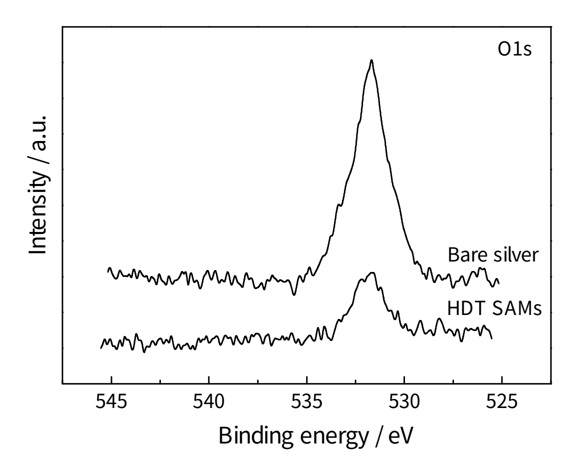


图8 银形成HDT SAMs前后的O1s的光电子能谱

Fig.8 XPS spectra of the O1s region for the bare sliver and silver with HDT SAMs

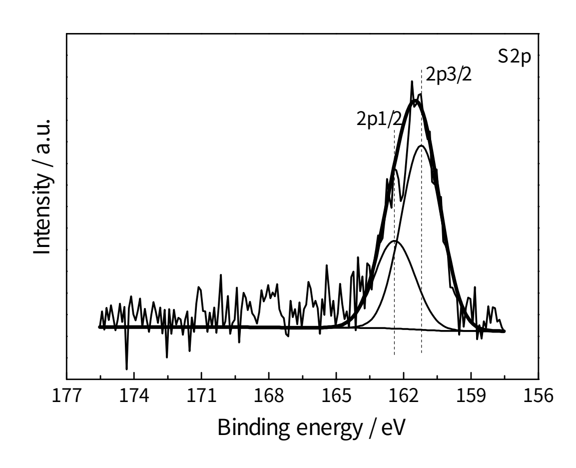


图9 银形成HDT SAMs后的S2p的光电子能谱

Fig.9 XPS spectra of the S2p region for the HDT SAMs covered silver

基体表面, 与物理吸附有关; 当｜ΔG_{ads}｜> 40 kJ/mol时有机分子在金属表面吸附过程伴随着电荷共享和电荷转移, 与化学吸附相关[16]。由此可知, HDT分子在银表面的吸附既包括物理吸附也包括化学吸附, 是两种吸附共同作用的结果。

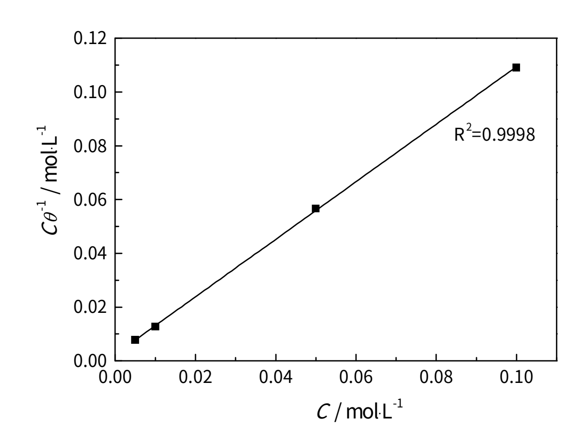


图10 Langmuir等温式模型拟合的吸附曲线图

Fig.10 Curve fitting of the corrosion data for silver electrode according to Langmuir thermodynamic kinetic model

3 结　论

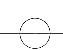
在乙醇溶液中, HDT能够在银表面形成不影响表面色泽和亮度、稳定致密的自组装膜。HDT分子能将银表面的Ag_2O还原为Ag, 以Ag-S-$C_{16}H_{33}$键的形态生成自组装膜, 有效抑制银的腐蚀, 且HDT浓度越高缓蚀效果越好。在0.05 mol/L的Na_2S溶液中, 当HDT浓度为0.1 mol/L时缓蚀效率为91.7%, 是以阴极型为主的混合型缓蚀剂。HDT在银表面的吸附行为符合Langmuir吸附等温式, 是物理吸附和化学吸附共同作用的结果。

参 考 文 献

1 A. Ulman, Formation and structure of self-assembled monolayers, Chemical Reviews, **96**(4), 1533(1996)

2 G. K. Jennings, J. C. Munro, T. H. Yong, P. E. Laibinis, Effect of chain lengthon the protection of copper by n-alkanethiols, Langmuir, **14**(21), 6130(1998)

3 LIANG Chenghao, YANG Changjang, HUANG Nanbao, JIN Guangming, Anti-tarnish characteristics and formation mechanism of self-assembled monolayers on surface of silver coins, Rare Met-



al Materials and Engineering, **42**(7), 1411(2013)
(梁成浩, 杨长江, 黄乃宝, 金光明, 银币表面自组装膜抗变色性能及成膜机理, 稀有金属材料与工程, **42**(7), 1411(2013))

4 M. C. Bernard, E Dauvergne, M. Evesque, M. Keddam, H. Takenouti, Reduction of silver tarnishing and protection against subsequent corrosion, Corrosion Science, **47**(3), 663(2005)

5 C. H. Liang, C. J. Yang, N. B Huang, Tarnish protection of silver by octadecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, Surface & Coatings Technology, **203**(8), 1034(2009)

6 P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *ω*- Terminated alkanethiolate monolayers on surfaces of copper, silver and gold have similar wettabilities, Journal of the American Chemical society, **114**(6), 1990 (2002)

7 YANG Changjang, LIANG Chenghao, ZHANG Xu, Self- assembled monolayers prepared on silver surface in aqueous micellar solution, Rare Metal Materials and Engineering, **39**(9), 1676(2010)
(杨长江, 梁成浩, 张 旭, 水溶液中银表面自组装膜工艺, 稀有金属材料与工程, **39**(9), 1676(2010))

8 DU Wei, WAN Li, LI Jiajia, CHEN Burong, DING Yi, Anticorrosion action and adsorption mechanism of the self-assemble monolayers on silver in aqueous solution. Rare Metal Materials and Engineering, **42**(3), 545(2013)
(杜 伟, 万 俐, 李佳佳, 陈步荣, 丁 毅, 水溶液中自组装膜对银的缓蚀作用及吸附机理分析, 稀有金属材料与工程, **42**(3), 545 (2013))

9 ZHANG Baogen, WEN Xiaohe, DONG Shujing, Test method for resisting discoloration of silver-faced layer, High Voltage Apparatus, **40**(6), 427(2004)
(张宝根, 文小和, 东树景, 银镀层抗腐蚀变色的测定方法, 高压电器, **40**(6), 427(2004))

10 CAO Chunan, *Principles of Erosive Electrochemistry* (Beijing, Chemical Industry Press, 2004) p.233
(曹楚南, *腐蚀电化学原理* (北京, 化学工业出版社, 2004) p.233)

11 S. A. Pauline, S. Sahila, C. Gopalakrishnan, S. Nanjundan, N. Rajendran, Synthesis, characterization and corrosion protection property of terpolymers derived from poly (MAn-co-MMA) containing benzimidazole derivative as pendant group, Progress in Organic Coatings, **72**(3), 443(2011)

12 E. S. M. Sherif, R. M Erasmus, J. D. Comins, Effects of 3-amino-1, 2, 4-triazole on the inhibition of copper in acidic chloride solutions, Journal of Colloid and Interface Science, **311**(1), 144(2007)

13 P. E. Laibinis, G. M .Whitesides, D, Allara, T. T. Yu, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, Comparison of the structres and wetting properties of self-assembled monolayer of n-alkanethiols on the coinage metal surface, Cu, Ag, Au, Journal of the American Chemical Socirty, **113** (19), 7151(1991)

14 R. Agrawal, T. K. G. Namboodhiri, The inhibition of sulphuric acid corrosion of 410 stainless by thioureas, Corrosion Science, **30**(1), 37(1990)

15 M. Elayyachy, A. El-Idrissi, B. Hammouti .New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1M HCL, Corrosion Science, **48**(9), 2470(2006)

16 Y. M. Tang, X. Y. Yang, W. Z. Yang, A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M H_2SO_4 by 2-amino-5-(n-pyridyl)-1, 3, 4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations, Corrosion Science, **52**(5), 1801(2010)

